

УДК 538.911

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА. I. ЛЕГИРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ – МЕТАЛЛЫ ГРУПП IVA–VA

В.Д. Клопотов, А.А. Клопотов\*, А.И. Потекаев\*\*, В.Э. Гюнтер\*\*\*, Ю.Ф. Ясенчук\*\*\*,  
Ш.А. Джалолов\*\*, Е.С. Марченко\*\*\*, Э.В. Козлов\*

Томский политехнический университет

\*Томский государственный архитектурно-строительный университет

\*\*Сибирский физико-технический институт, г. Томск

\*\*\*НИИ медицинских материалов, г. Томск

E-mail: vklopotov@mail2000.ru

На основе систематизации диаграмм состояния Ti-Ni-Me (Me – легирующий элемент) установлено, что в тех системах, у которых значения среднегрупповых чисел, определяемых как число электронов у элемента за пределами оболочки соответствующего инертного газа, близки к 7 эл/ат, наблюдаются протяженные области гомогенности соединений на основе TiNi(Me) с B2 структурой. На основе анализа литературных данных, кристаллохимических факторов и морфологии расположения областей гомогенности на диаграммах состояний Ti-Ni-Me проведен анализ расположения атомов легирующего элемента по подрешеткам никеля и титана в узлах кристаллической решетки в B2 структуре.

### Ключевые слова:

Мартенситные превращения, эффект памяти формы, областями гомогенности, кристалло-химические факторы, сплавы на основе никелида титана.

### Key words:

Martensitic transformations, shape memory effects, crystal-chemical of the factors, areas homogeneity, nickel titanium alloys.

### Введение

Сплавы с новыми функциональными свойствами, обладающие эффектами памяти формы, имеют не только научное, но и большое практическое значение. В настоящее время этот эффект находит широкое использование в технике и медицине [1]. Научная и практическая значимость этого эффекта привела к широкому исследованию сплавов, в которых этот эффект проявляется. Среди всех известных сплавов с эффектами памяти формы наиболее перспективными являются многокомпонентные сплавы на основе никелида титана. Для обоснования выбора легирующих металлов и легирующих фаз при создании сплавов на основе никелида титана необходимо упорядочение знаний об областях существования твердых растворов на основе структуры B2 в никелиде титана, о расположении атомов легирующих элементов по узлам кристаллической решетки в матричной фазе с B2 структурой, а также информации о равновесии с вторичными фазами. Первый шаг в этом направлении – систематизация и анализ строения тройных диаграмм состояния систем Ni-Ti-Me. Цель такого анализа – изучение влияния легирования на фазовый состав и структуру сплавов на основе никелида титана, установление общих закономерностей взаимодействия фазы с B2 структурой в никелиде титана с легирующим металлом для последующего выбора или оптимизации систем легирования сплавов.

Современные представления о стабильности интерметаллических соединений основаны на фундаментальном положении о коллективном эффекте дальнедействующих межатомных взаимодействий атомов в сплавах. Это находит яркое под-

тверждение в сплавах на основе Ti и связано с наличием в них как длиннопериодических структур, так и топологически плотноупакованных структур, принадлежащих к классу Франк-Касперовских фаз, например, фаз Лавеса. Одной из основных проблем при практическом применении сплавов на основе никелида титана является создание сплавов, у которых комплекс свойств связан с проявлением эффекта памяти формы в заданном температурном интервале [1].

Описанию, изучению и теоретическому обоснованию фазовых и структурных превращений в сплавах на основе никелида титана посвящено множество работ и обзоров [1–4]. Эти данные в ряде случаев имеют противоречивый характер, поэтому необходимы критерии, которые могут помочь в выборе оптимальной схемы легирования, количества и сорта легирующего элемента для определения границы области гомогенности тройных твердых растворов на базе TiNi-фазы, также оценить, какие позиции в решетке TiNi предпочитают занимать атомы легирующего элемента.

### 1. Общие представления о влиянии легирующих элементов на мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана

Представляются важными исследования общих закономерностей влияния легирующих элементов на мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана на основе систематического анализа физико-химического взаимодействия элементов в тройных системах Ti-Ni-Me (Me – легирующий элемент) с использованием фазовых диаграмм тройных сплавов TiNi-TiMe, диаграмм мартенси-

тных превращений (МП) и кристаллохимических параметров легирующих элементов. Такой подход позволяет получить информацию о том, к чему приводит легирование третьим компонентом сплавов на основе никелида титана. Используя этот подход можно установить корреляцию между морфологией областей гомогенности тройных соединений  $TiNi(Me)$  со сверхструктурой B2 и характером замещения легирующими элементами позиций Ni и/или Ti в соединении  $TiNi$  на основании данных о положении элементов в Периодической системе, размеров атомов в чистых металлах и их внешней электронной конфигурации.

При выборе легирующих элементов в сплавах на основе никелида титана естественно стремление использовать для анализа кристаллохимические параметры этих элементов. Отметим некоторые из них. *Во-первых*, очень часто в качестве легирующих элементов выбирают металлы, являющиеся ближайшими соседями Ni в Периодической таблице Д.И. Менделеева. *Во-вторых*, учитывают тот факт, что надо использовать в качестве легирующих элементов те, которые попадают в область эллипса с полуосями  $\pm 0,4$  ед. разности электроотрицательности и  $\pm 15\%$  разнице растворителя и растворимого компонента на диаграммах Даркена–Гури [5]. В результате легирование приводит к подавлению одних предпереходных состояний и стабилизация других. Все это находит отражение в различных последовательностях фазовых превращений: B2-B19, B2-B19', B2-R, B2-R-B19', B2-R-B19'-B19'', B2-B19''-B19'' и др. [2–4].

Надежно установленным фактом является то, что реализация конкретных последовательностей МП зависит от состава и предварительной термомеханической обработки [1, 4]. Легирование позволяет их менять и, следовательно, изменять температурные области проявления особых свойств этих сплавов.

Например, легирование  $TiNi$  такими элементами как Fe и Co, а также обогащение Ni не только смещают температуры МП, но и приводят к двухступенчатому превращению  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ . С этих позиций хорошо изучены двойные сплавы  $TiNi$  в области эквиатомного состава [4] и тройные сплавы  $Ti(Ni, Me)$ , где  $Me \rightarrow Fe, Co, Cu, Pd, Pt, Au$  и др. [1, 4].

Возможны разные варианты легирования третьим элементом бинарного сплава  $TiNi$  в области эквиатомного состава. Наиболее распространенными вариантами замещения Ti и Ni третьим элементом (обозначим его как Me) являются следующие [1, 3, 4]:  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}Me_x$ ;  $Ti_{50-x}Ni_{50}Me_x$ ; замещение Ti и Ni при сохранении их эквиатомного состава  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}Me_{2x}$ . В литературе существует обширная библиография о влиянии легирующих элементов на температурные области и последовательности МП в сплавах на основе никелида титана, легированных третьим элементом [1, 3, 4]. На основе анализа литературных данных проведена систематизация влияния легирования третьим элементом

на последовательности и температурные интервалы МП. Следует отметить, что наиболее сложное влияние на поведение МП оказывает легирование по схеме  $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_{2x}$ .

Здесь следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения только отражают температурные области МП в тройных системах в зависимости от состава. При этом трактовка и анализ результатов нередко оказывается затрудненным из-за противоречивых данных, приведенных разными авторами. Это обусловлено тем, что при анализе экспериментальных литературных и оригинальных результатов в исследуемых сплавах необходимо знать и учитывать предшествующие термомеханические обработки.

Анализ литературных данных показал, что легирование третьим элементом сплавов на основе никелида титана приводит как, к изменению температурных интервалов мартенситных превращений, так и к изменению их последовательностей: в различных последовательностях ФП:  $B2 \rightarrow B19$ ,  $B2 \rightarrow B19'$ ,  $B2 \rightarrow R$ ,  $B2 \rightarrow R-B19'$ ,  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19' \rightarrow B19''$ ,  $B2 \rightarrow B19' \rightarrow B19''$  при понижении температуры. Далее необходимо провести поиск общих закономерностей с учетом расположения атомов легирующих элементов в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

## 2. Размерный фактор и расположение атомов по узлам кристаллической решетки в B2 фазе в тройных соединениях Ti-Ni-Me

На основе данных о корреляции между размерами основных сплавообразующих элементов (Ti, Ni) и легирующих элементов (Me) и положением элементов в Периодической системе элементов можно сделать предположение о том, какие позиции в сверхрешетке B2 будет занимать тот или иной легирующий элемент (рис. 1). Из этой диаграммы видно, что легирующие элементы можно разбить на три группы. Первая группа элементов представлена теми, которые имеют размеры, близкие или меньшие размеров атомов Ni. К ним относятся, например, такие элементы как Cu, Si, Mn, Cr, Fe и Co. Исходя только из размерного фактора, можно сделать предположение, что атомы из этой группы должны стремиться занимать положение на никелевой подрешетке (рис. 1).

Вторая группа представлена легирующими элементами, у которых размеры атомов занимают промежуточные значения между атомами Ni, и Ti. В эту группу входят Zn, V, W, Mo, Re, Tc, Os, Ru, Ir, Rh, Pt и Pd. В этом случае нет однозначного ответа, могут ли атомы из этой группы занимать места на подрешетках Ni или Ti, или на обеих подрешетках одновременно, рис. 1.

В третьей группе размеры атомов легирующих элементов больше или соизмеримы с размерами атомов Ti. Это Au, Ag, Cd, Sc, Zr, Hf, Nb и Ta. Атомы из этой группы, вероятно, будут стремиться расположиться преимущественно на подрешетке Ti.

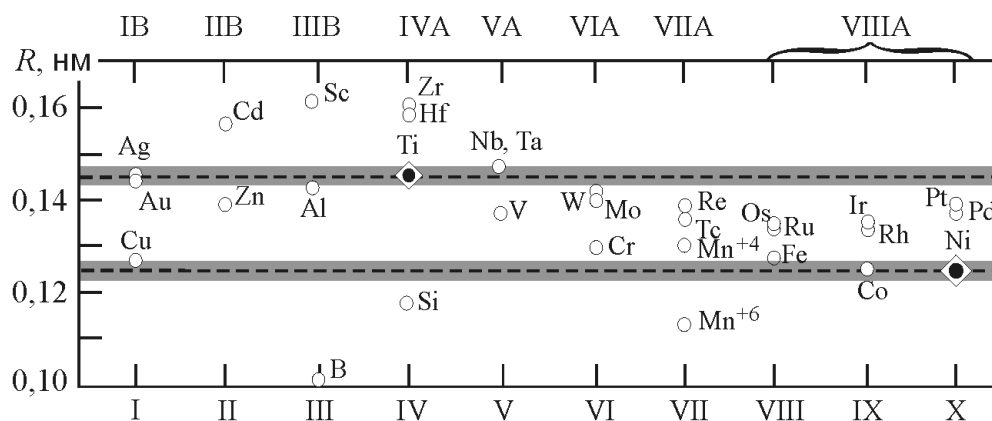


Рис. 1. Диаграмма распределения размеров атомов основных сплавообразующих элементов Ti и Ni относительно легирующих элементов в зависимости от положения в Периодической системе (IB-VIIA). Верхняя шкала отражает нумерацию групп в Периодической системе элементов по рекомендации ИЮПАК (1989)

Следующий этап (приближенный метод оценки) основан на анализе расположения областей гомогенности соединений TiNi(Me) на диаграммах состояния тройных систем Ti-Ni-Me. На этих диаграммах можно по направлению распространения областей гомогенности твердых растворов на основе интерметаллида TiNi сделать предположения о преимущественном расположении атомов легирующего элемента по подрешеткам Ni или Ti, рис. 2.

### 3. Тройные диаграммы состояния систем Ti-Ni-Me

Анализ известных тройных диаграмм состояния систем Ti-Ni-Me [6–10] показывает, что многие из них имеют схематический вид и получены на основании относительно небольшого числа тройных сплавов. Для анализа литературных данных необходимо знать общие закономерности взаимодействия соединений на основе TiNi с легирующими элементами с учетом растворения атомов в фазе TiNi со структурой B2 и характер взаимодействия с другими фазами. Наличие смешанной межатомной связи (ковалентной, ионной и металлической) в многокомпонентных системах Ti-Ni-Me, образование вторичных фаз помимо основной фазы TiNi(Me), размеры областей гомогенности фазы TiNi(Me), а также характер замещения легирующими элементами позиций Ni и/или Ti в соединении TiNi определяются размерными и электрохимическими факторами. Другими словами, многофакторное воздействие на перечисленные свойства в тройных системах вызвано соотношениями между размерами атомов и различием или сходством электронного строения Ti, Ni и Me, искажениями, возмущениями при замещении основных атомов легирующими с другими размерами, а также некоторыми другими факторами. То, что размерный фактор является важным, показано в [11] на примере интерметаллических соединений в бинарных сплавах в системе NiTi.

Титан и никель сильно отличаются по размерам ( $R_{Ti}=0,1462$  и  $R_{Ni}=0,124$  нм) и принадлежат к переходным металлам: Ni является электроотрицатель-

ным металлом VIIA группы с конфигурацией валентных электронов  $d^8s^2$ ; Ti — электроположительным VIA группы с конфигурацией валентных электронов  $d^2s^2$ .

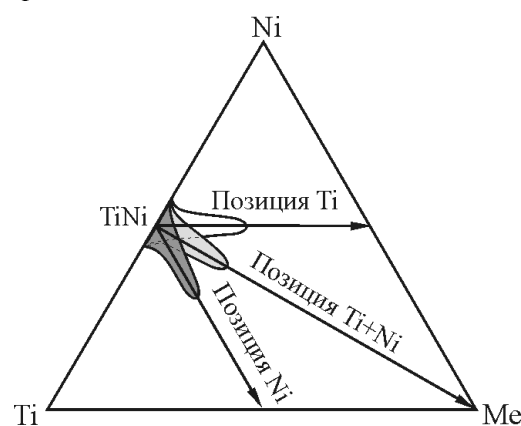


Рис. 2. Схема областей гомогенности для соединения TiNi систем Ti-Ni-Me

Для никеля характерно наличие недостроенной 3d-электронной оболочки, расположенной за внешней 4s-оболочкой. Электронное строение Ni обуславливает и определяет условия образования твердых растворов и его соединений с переменной валентностью. При этом большое число соединений, в состав которых входит никель, имеет металлический характер связи (интерметаллические соединения), не подчиняется правилу валентности и характеризуется таким распределением электронов, которое отличается от вытекающих из теории валентности правил [12].

Таким образом, представления о замещении атомами легирующего элемента подрешеток Ni и/или Ti в соединении TiNi не вытекают однозначно из анализа соотношений какого-то одного параметра или фактора.

Следует особо отметить данные, полученные в [3], в которой утверждается, что одним из определяющих факторов является электронная конфигурация сплавообразующих элементов. Известно,

что элементы сплава имеют тенденцию к замещению атомами, имеющими подобную электронную конфигурацию. Так атомы Zr и Hf имеют электронную конфигурацию, подобную Ti, т. е.  $Ti(d^2s^2)$ ,  $Zr(d^2s^2)$  и  $Hf(f^4d^2s^2)$ . На этой основе предполагается, что Zr и Hf будут замещать атомы Ti предпочтительнее, чем атомы Ni. С другой стороны, Fe и Co находятся рядом с Ni в Периодической таблице элементов, поэтому предполагается, что атомы Fe и Co будут преимущественно располагаться на подрешетке Ni в сплавах Ti-Ni.

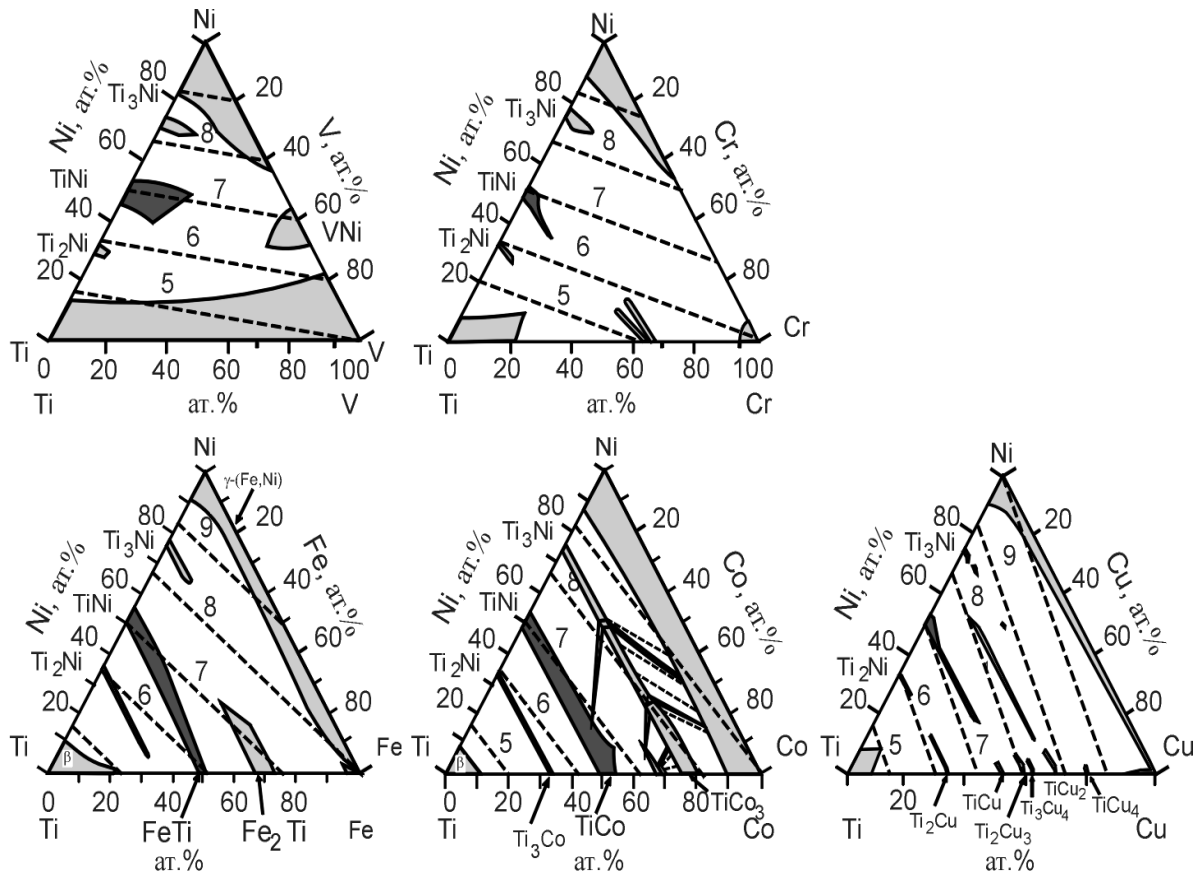
В [3] была проведена работа по определению вероятности расположения легирующих элементов Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Pd на подрешетках Ti и Ni в B2 структуре в TiNi. Установлено, что Fe, Co и Pd предпочитают замещать Ni, в то время как Cr, Mn и Cu замещают и Ti и Ni с одинаковой вероятностью. Эти данные позволяют утверждать, что именно таким образом легирующие элементы будут замещать основные сплавообразующие элементы в TiNi. Если вводимые элементы обладают тенденцией занимать строго определенные места, то схема легирования не будет влиять на вероятность расположения легирующих атомов по подрешеткам в структуре B2. Отсюда следует, что:

- атомы Fe, Co и Pd предпочитают занимать места на никелевой подрешетке независимо от схемы легирования;

- Sc имеет тенденцию занимать место на титановой подрешетке;
- V, Cr, Mn, Cu и Au, очевидно, имеют малое предпочтение идти на строго определенные места.

Например, если вводить Cu по схеме  $Ti_{0,5}Ni_{0,5}X_C$  (т. е. атомы Cu чисто теоретически должны замещать атомы никеля), то атомы Cu должны занимать только места на никелевой подрешетке. Если при другой схеме легирования  $Ti_{0,5-C}Ni_{0,5}X_C$  (то есть предполагается в этой схеме, что атомы титана замещаются атомами меди), то только около 34 % атомов введенной меди будет идти на никелевую подрешетку. Это сильно отличается от общепринятого мнения, что Cu располагается только на никелевой подрешетке [3]. Данные хорошо совпадают с расположением областей гомогенности соединений на основе TiNi (Me), рис. 3.

На рис. 3 показано наличие областей существования фазы на основе TiNi с легирующими элементами со структурой B2 в изотермических сечениях тройных фазовых диаграмм в системах Ti-Ni-Me. Следует отметить, что в электронную подсистему фазы на основе TiNi со структурой B2 вносят вклад  $d$ -электроны, причем  $d$ -оболочки заполнены не полностью и детали электронных взаимодействий довольно сложны [5], чтобы все это связать с областями стабильности в тройных системах.



**Рис. 3.** Изотермические сечения при температурах 900...1100 °C тройных фазовых диаграмм систем Ti-Ni-Me на которых темным цветом выделены области существования фазы на основе TiNi с легирующими элементами со структурой B2 [6–11]. Штриховыми линиями показаны одинаковые значения среднегрупповых чисел

Поэтому при изучении контуров областей существования фаз на основе TiNi со структурой B2 приемлемым на первом этапе является возможность связать их со значениями средних групповых чисел (СГЧ). Среднегрупповым числом у элементов можно считать число электронов за пределами оболочки соответствующего инертного газа. На приведенных диаграммах хорошо прослеживается взаимосвязь между значениями СГЧ и контурами областей фазы с B2 структурой. Видно, что в тех тройных системах, в которых области гомогенности фазы с B2 структурой близки к значениям СГЧ, равным 7, наблюдаются протяженные области гомогенности фазы с B2 структурой.

Металлы группы IVA: Ti( $d^2s^2$ ), Zr( $d^2s^2$ ) и Hf( $f^4d^2s^2$ ) – электроположительные, для которых характерно то, что они не образуют соединений с более электроположительными металлами. Эти элементы относятся к переходным металлам и характеризуются наличием по два электрона на незаполненных  $d$ -оболочках и на  $s$ -оболочках. Все металлы этой группы полиморфны, имеют решетки гексагональную в низкотемпературной  $\alpha$  и объемноцентрированную в высокотемпературной  $\beta$  модификациях. Оценка соотношений радиусов основных сплавобразующих и легирующих элементов наглядно может быть проведена с использованием диаграммы, рис. 1. Атомные радиусы Zr и Hf ( $R_{\text{Zr}}=0,1602$ ,  $R_{\text{Hf}}=0,158$  нм) мало отличаются, но значительно больше радиусов Ti и Ni. Судя по размерному фактору и по тому, что элементы Ti, Zr и Hf принадлежат к одной изоэлектронной группе, легирующие элементы должны располагаться преимущественно на Ti подрешетках в соединениях на основе TiNi.

Атомы Zr и Hf хорошо растворяются в титане и образуют непрерывный ряд твердых растворов без образования промежуточных фаз (рис. 4). В никеле эти элементы растворяются в незначительных количествах, при этом образуют ряд промежуточных интерметаллических соединений.

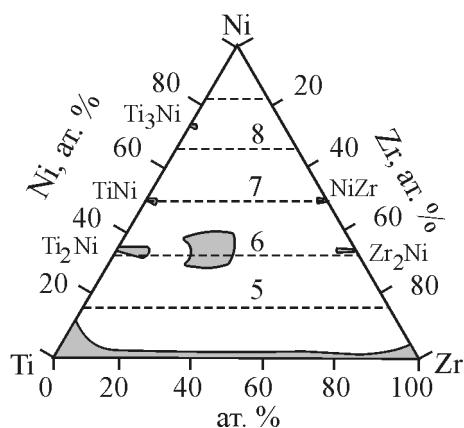


Рис. 4. Изотермическое сечение при 900 °C фазовых диаграмм систем Ti-Ni-Zr [6]. Темным цветом выделены области существования фазы на основе TiNi с легирующими элементами со структурой B2. Штриховыми линиями показаны одинаковые значения СГЧ

Другим фактором, который может послужить определяющим, является близость строений электронных оболочек легирующих атомов Zr( $d^2s^2$ ) и Hf( $f^4d^2s^2$ ) с электронным строением основного сплавобразующего элемента Ti( $d^2s^2$ ).

Все изложенное позволяет сделать предположение, что атомы Zr и Hf могут преимущественно занимать места на подрешетке атомов Ti в соединениях на основе TiNi.

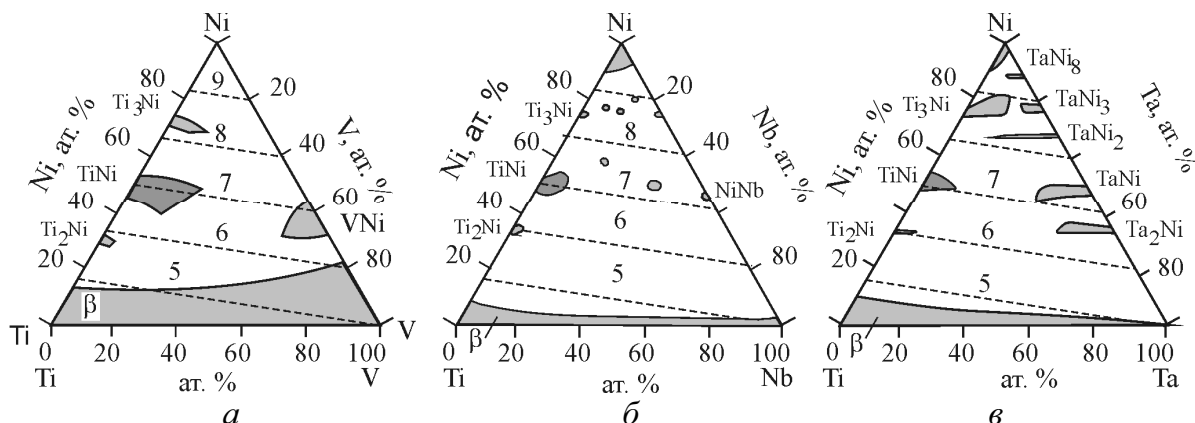
Штриховая линия, соответствующая значению СГЧ, равному 7, области существования соединения TiNi, проходит параллельно основанию треугольника на тройной фазовой диаграмме системы Ti-Ni-Zr для изотермического сечения (рис. 4). На диаграмме системы Ti-Ni-Me соединение Ti-Ni(Zr) с B2 структурой занимает очень маленькую область гомогенности. Примечательно, что на тройной фазовой диаграмме системы Ti-Ni-Zr существует большая область гомогенности соединения Ti<sub>2</sub>(Ni,Zr).

Металлы группы VA: V( $d^3s^2$ ), Nb( $d^4s^1$ ) и Ta( $f^4d^3s^2$ ) – электроположительные переходные металлы. В соответствии с их положением в периодической системе они обладают, наряду с одним или двумя внешними  $s$ -электронами, тремя-четырьмя электронами в незаполненной  $d$ -оболочке. Такое строение  $d$ - и  $s$ -электронных оболочек атомов способствует проявлению переменной валентности, которая может изменяться от двух до пяти. Наличие на внешней  $s$ -оболочке одного-двух электронов характеризует металлический тип связи. Элементы этой группы обладают одним типом кристаллической решетки. Два элемента Nb и Ta, имеют близкие атомные радиусы:  $R_{\text{Nb}}=0,1468$  и  $R_{\text{Ta}}=0,1467$  нм, близки к размеру атомов Ti ( $R_{\text{Ti}}=0,1462$  нм), хотя и несколько больше (рис. 1). По размерному фактору эти элементы должны хорошо замещать Ti на его подрешетках в сплавах на основе TiNi. Размер атомов V ( $R_{\text{V}}=0,134$  нм) занимает промежуточное положение между соответствующими значениями атомов Ni ( $R_{\text{Ni}}=0,124$  нм) и Ti (рис. 1), поэтому нет возможности однозначно заключить на какие подрешетки преимущественно будут попадать атомы ванадия при их легировании в соединениях TiNi (V).

Атомы Nb и Ta в никеле растворяются в незначительных количествах, тогда как в титане эти элементы хорошо растворяются, вплоть до образования при температурах выше 900 °C непрерывных твердых растворов (рис. 5, б, в). Nb растворяется в незначительных количествах в соединениях на основе Ti-Ni, но образует широкий спектр тройных промежуточных соединений разного состава (рис. 5, б).

Растворимость Ta в соединении на основе Ni<sub>3</sub>Ti достигает 13 ат. % при температуре 900 °C и приводит к образованию тройного соединения с широкой областью гомогенности (рис. 5, в).

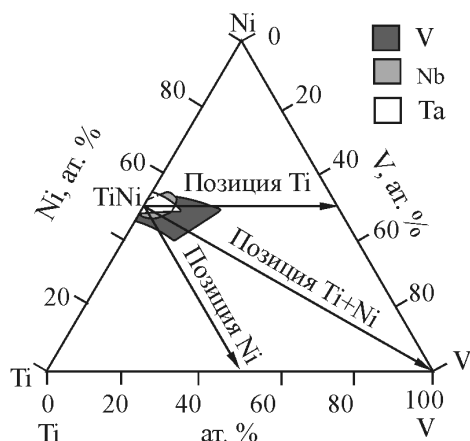
Ванадий растворяется в значительных количествах в никеле (18 ат. % при 900 °C), а в титане образует непрерывный ряд твердых растворов. Атомы



**Рис. 5.** Изотермические сечения при 900 °С тройных фазовых диаграмм систем Ti-Ni-Me с легирующим элементом принадлежащим к переходным элементам из группы VA Периодической таблицы [6, 8, 10]. Темным цветом выделены области существования фазы на основе TiNi с легирующими элементами со структурой B2. Штриховыми линиями показаны одинаковые значения СГЧ

V в тройных соединениях на основе TiNi(V) хорошо замещают атомы основных сплавообразующих элементов, что проявляется в существовании обширных областей гомогенности на тройной фазовой диаграмме (рис. 5, а).

Ванадий со многими элементами Периодической системы взаимодействует с образованием соединений различного состава и строения. Ниобий при сплавлении с другими элементами склонен образовывать соединения простого и сложного составов [13], что нашло отражение на тройной диаграмме соединения Ti-Ni-Nb (рис. 5). Тантал при сплавлении с Ti, также как и Nb и V, образует непрерывный твердый раствор. Со многими металлами Ta взаимодействует с образованием ограниченных твердых растворов и соединений.



**Рис. 6.** Твердые растворы на основе соединения TiNi в тройных системах Ti-Ni-V, Ti-Ni-Nb и Ti-Ni-Ta. Экспериментальные данные получены из работ [6, 8, 10]

Важным является то, что для всех элементов VA группы характерно образование ограниченных твердых растворов различной концентрации со многими элементами периодической системы.

Это свойство элементов этой группы нашло отражение на тройных фазовых диаграммах Ti-Ni-Me.

На основе приведенных данных о размерах атомов основных компонентов и легирующих элементов, электронного строения Ti и Ni и расположение областей гомогенности соединений TiNi(V), TiNi(Nb) и TiNi(Ta) можно сделать заключение, что при легировании соединения TiNi элементами Nb и Ta последние стремятся занять места на подрешетке атомов Ti. Легирование V соединения TiNi может приводить как к расположению легирующего элемента на подрешетках Ni и/или Ti (рис. 6).

#### Выводы

Приведен анализ влияния легирования на фазовый состав и структуру сплавов на основе никелида титана, установлены общие закономерности взаимодействия фазы с B2 структурой в никелиде титана с легирующими элементами, что позволяет обосновано выбирать и оптимизировать схемы легирования сплавов. Предложены критерии выбора оптимальной системы легирования и оценки расположения атомов легирующих элементов в решетке TiNi.

На основе анализа строения тройных диаграмм состояния показано, что протяженные области гомогенности соединений на основе TiNi (Me) с B2 структурой наиболее близки к параллельному направлению стороны Ni-Me на тройных фазовых диаграммах Ti-Ni-Me и существуют в тех тройных системах, в которых области значений среднего группового числа электронов у элементов близка к 7 эл/ат.

Доказано, что в тройных системах Ti-Ni-Me важнейшим фактором, оказывающим существенное влияние на протяженность областей гомогенности фазы B2, является размерный фактор, определяемый соотношением размеров атомов сплавообразующих элементов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Домбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: ТГУ, 1998. – 486 с.
2. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур В.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». – М.: Наука, 1975. – 178 с.
3. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // *Progr. Mat. Sci.* – 2005. – V. 50. – № 4. – P. 511–678.
4. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В. и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 296 с.
5. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир, 1977. – 420 с.
6. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованных в 1981 г. / под ред. Н.В. Агеева. – М.: ВИНТИ, 1983. – Вып. 27. – 300 с.
7. Shiue R.H., Wu S.K. Infrared brazing of  $Ti_{50}Ni_{50}$  shape memory alloy using two Ag-Cu-Ti active braze alloys // *Intermetallics*. – 2006. – V. 4. – № 6. – P. 630–638.
8. Yong-heng Tan, Hong-hui Xu, Yong Du. Isothermal section at 927 °C of Cr-Ni-Ti system // *Transact. Nonferrous Metals Soc. China*. – 2007. – V. 17. – № 4. – P. 711–714.
9. Guanjun Y., Shiming H. Study on the phase equilibria of the Ti-Ni-Nb ternary system at 900 °C // *J. Alloys Compounds*. – 2000. – V. 297. – № 1–2. – P. 226–230.
10. Yong Du, Honghui Xu, Yichun Zhou, Yifang Ouyang and Zhanpeng Jin. Phase equilibria of the Ni-Ti-Ta system at 927 °C // *Mat. Sci. Engin.* – 2007A. – V. 448. – № 1–2. – P. 210–215.
11. Клопотов А.А., Ясенчук Ю.Ф., Абзаев Ю.А. и др. Система Ti-Ni. Кристаллогеометрические особенности // *Известия вузов. Физика*. – 2008. – Т. 50. – № 5. – С. 7–17.
12. Боцанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 240 с.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996–2000. – Т. 1–3.

Поступила 14.03.2011 г.

УДК 538.911

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА. II. ЛЕГИРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ – МЕТАЛЛЫ ГРУПП VIA–VIIIА, IB И IIIB

В.Д. Клопотов, А.А. Клопотов\*, А.И. Потекаев\*\*, В.Э. Гюнтер\*\*\*, Ю.Ф. Ясенчук\*\*\*, Ш.А. Джалолов\*\*, Е.С. Марченко\*\*\*, Э.В. Козлов\*

Томский политехнический университет

\*Томский государственный архитектурно-строительный университет

\*\*Сибирский физико-технический институт

\*\*\*НИИ Медицинских материалов г. Томск

E- mail: vklopotov@mail2000.ru

Проведена систематизация тройных диаграмм состояния Ti-Ni-Me (Me – легирующий элемент) и выявлена общая закономерность: в тех системах, в которых значения среднегрупповых чисел, определяемых как число электронов у элемента за пределами оболочки соответствующего инертного газа, близки к 7 эл/ат, наблюдаются протяженные областями гомогенности соединений на основе TiNi (Me) с B2 структурой. На основе анализа литературных данных, кристаллохимических факторов и морфологии расположения областей гомогенности на диаграммах состояний Ti-Ni-Me исследованы зависимости в расположении атомов легирующего элемента по подрешеткам никеля и титана в узлах кристаллической решетки в B2 структуре.

### Ключевые слова:

Мартенситные превращения, эффект памяти формы, областями гомогенности, кристалло-химические факторы, сплавы на основе никелида титана.

### Key words:

Martensitic transformations, shape memory effects, crystal-chemical of the factors, areas homogeneity, nickel titanium alloys.

### Введение

Тройные соединения Ti-Ni-Me интенсивно исследуются, так как находят широкое применение в технике и медицине [1]. Важным является получение необходимых эксплуатационных характеристик сплавов, которые определяются устойчивостью высокотемпературной решетки фазы с B2 структурой. Особое место занимают сплавы вблизи стехиометрического состава TiNi, легированных переходными элементами из групп VIA–VIIIА периодической таблицы (такие как Cr, Mn, Fe, Co, Pd

и др.), а также элементами Cu (из группы IB), Al (из группы IIIB), на примере которых видно, что легирование этими элементами значительно влияет на температурные области термоупругих мартенситных превращений (МП) и на изменение последовательностей переходов в стабильную при низких температурах мартенситную фазу со структурами B19, B19' или B19'' [2].

Настоящее исследование продолжает анализ влияния третьего элемента на структурно-фазовые состояния в тройных системах Ti-Ni-Me и поиску